

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3443964 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 43 964.1
㉔ Anmeldetag: 1. 12. 84
㉕ Offenlegungstag: 12. 6. 86

㉙ Int. Cl. 4:
C08F 2/24

C 08 F 220/04
C 08 F 220/12
C 08 F 220/36
C 08 F 220/54
C 08 F 212/08
C 09 D 5/02
C 09 D 3/80

DE 3443964 A1

㉚ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉛ Erfinder:
Müller-Mall, Rudolf, Dr., 6708 Neuhofen, DE; Melan,
Michael, Dr., 6706 Wachenheim, DE; Wistuba,
Eckehardt, Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE; Matthaei,
Lothar, 6714 Weisenheim, DE

㉞ Verfahren zur Herstellung von Polymer-Dispersionen, die blockfeste Filme bilden

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymer-Dispersionen, die eine niedere Filmbildetemperatur aufweisen und doch Filme mit hoher Blockfestigkeit ergeben sowie die Verwendung der nach dem Verfahren hergestellten Polymer-Dispersionen als Bindemittel für Anstrichmittel.

DE 3443964 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymer-Dispersionen, die eine
niedere Filmbildetemperatur aufweisen und Filme mit hoher Block-
festigkeit bilden durch mehrstufige Emulsionspolymerisation von über-
wiegenden Mengen monoolefinisch ungesättigten Monomeren A, deren Ho-
mopolymerisate eine Glastemperatur von 0 bis -72°C haben mit monoole-
finisch ungesättigten Monomeren B, deren Homopolymerisate eine Glas-
temperatur von 80 bis 140°C haben, 0 bis 6 Gew.%, bezogen auf die ge-
samten Monomeren, monoolefinisch ungesättigten Monomeren C, die Carb-
oxyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweisen und 0 bis 10 Gew.% bezogen
auf die gesamten Monomeren, an vernetzend wirkenden olefinisch unge-
sättigten Monomeren D, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst
- a) 1 bis 10 Gew.% eines Monomeren-Gemisches (I) aus 75 bis
98 Gew.-Teilen Monomeren A,
2 bis 25 Gew.-Teilen Monomeren B,
0,5 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren C und
0 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren D
als Vorlage in Gegenwart von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die
gesamten Monomeren (der Monomerengemische I und II) anionischem
Emulgator und von 0 bis 1 Gew.%, bezogen auf die gesamten Mono-
meren, nicht-ionischem Emulgator, sowie eines wasserlöslichen
radikalbildenden Polymerisationsinitiators in 0,5-bis 4-%iger
wäßrige Emulsion polymerisiert, sodann
- b) den Rest des Monomerengemisches (I) nach Maßgabe des Fortschrei-
tens der Emulsionspolymerisation zuführt und schließlich nach
Beendigung des Zulaufs des Monomerengemisches (I)
- c) unter Weiterführung der Emulsionspolymerisation nach Maßgabe des
Verbrauchs ein Monomerengemisch (II) zuführt, das aus
- 75 bis 98 Gew.-Teilen Monomeren B,
2 bis 25 Gew.-Teilen Monomeren A,
0 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren C,
0 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren D und/oder
0 bis 15 Gew.-Teilen monoolefinisch ungesättigten Ureidoverbin-
dungen oder tert.-Aminoverbindungen
- besteht, wobei der Anteil des Monomerengemisches (I) 40 bis 65 Gew.%,
bezogen auf die Gesamtmenge der beiden Monomerengemische beträgt, als

40/84 Wd/ro 30.11.84

ro0053

Monomere D monoolefinisch ungesättigte Carbonylverbindungen einsetzt, die Monomerengemische (I) und (II) dem Polymerisationsgefäß als solche oder als wäßrige Emulsion zuführt, derart, daß die entstehende wäßrige Polymerdispersion einen Polymergehalt von 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Polymer-Dispersion, und einen Gehalt an anionischem Emulgator von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, hat, und der fertigen Polymerdispersion, wenn das Polymere Monomere D einpolymerisiert enthält, Hydrazide aliphatischer Dicarbonsäuren in einer Menge von 0,5 bis 1 Mol je Mol Carbonyl-Monomeres zusetzt.

10

2. Verwendung der nach dem Verfahren von Anspruch 1 hergestellten wäßrigen Polymer-Dispersionen als Bindemittel für Anstrichmittel.

15

20

25

30

35

40

Verfahren zur Herstellung von Polymer-Dispersionen, die blockfeste Filme bilden

- Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Polymer-Dispersionen, die eine niedere Filmbildetemperatur aufweisen und Filme mit hoher Blockfestigkeit bilden, sowie die Verwendung dieser Polymer-Dispersionen als Bindemittel für Anstrichmittel. Es ist bekannt, daß Anstrichstoffe auf Basis von Lösungsmittel enthaltenden Alkydharzen Überzüge ergeben, die aufgrund einer antioxidativen Vernetzung blockfest sind. Bei diesen Systemen sind jedoch die mitzuverwendenden Lösungsmittel nachteilig, da diese an die Umwelt abgegeben werden. Dazu neigen derartige Anstrichstoffe zur Nachvernetzung, wodurch Rißbildung und Abplatzen der Beschichtungen auftritt, wie dies häufig bei Fenstern beobachtet werden kann, die mit Alkydharzen beschichtet sind. Schließlich werden Alkydharz-Beschichtungen durch Witterungseinflüsse, z.B. UV-Strahlen und Regenwasser, stark abgebaut. Ähnliche Nachteile zeigen auch Anstrichmittel auf Basis von wasserverdünnbaren Alkydharzen, bei denen der Lösungsmittelanteil noch etwa 20 Gew.% beträgt.
- Zur Herstellung von Anstrichen werden auch 2-Komponenten-Systeme auf Basis von Epoxid-Harzen, Polyisocyanaten/Polyolen und säurehärtenden Lacken eingesetzt. Ein Nachteil derartiger Systeme ist die Giftigkeit der Komponenten und die begrenzte Lagerfähigkeit derartiger Abmischungen.
- Auch wäßrige Polymer-Dispersionen können als Bindemittel für Anstrichmittel, die blockfeste Beschichtungen ergeben, eingesetzt werden. Dabei ist es jedoch Voraussetzung, daß die Polymeren hohe Glastemperaturen aufweisen. Derartige Polymer-Dispersionen bedürfen daher eines Zusatzes an Filmbilدهilfsmitteln, z.B. von Benzin, Glykolether oder Estern wie Propylenglykol, Butyldiglykol und Butylglykolactat damit sie bei Raumtemperatur verfilmen. Derartige Gemische aus wäßrigen Polymer-Dispersionen von Polymeren mit hoher Glas Temperatur und Filmbilدهilfsmitteln der genannten Art, dessen Menge von der Glas Temperatur und der molekularen Struktur des Polymeren sowie der Art des Filmbilدهilfsmittels abhängt, bilden bei Raumtemperatur im allgemeinen transparente Filme, die nach Abgabe des Filmbilدهilfsmittels an die Umwelt blockfest sind. Vermindert man bei derartigen Systemen den Anteil des Filmbilدهilfsmittels, so muß das Polymere bei erhöhten Temperaturen, d.h. unter Erhitzen, verfilmt werden. Hohe Lösungsmittelmengen sind aber wegen der Umweltbelastung von Nachteil.

Darüber hinaus lassen die Eigenschaften von Beschichtungen auf Basis von Polymer-Dispersionen, deren Polymere Glas temperaturen im Bereich von 25

bis 60°C aufweisen, zu wünschen übrig, da die Polymerfilme eine geringe Dehnung aufweisen, so daß die Beschichtungen auf nicht dimensionsstabilen Untergründen, wie Holz reißen und abplatzen. Als weiterer Nachteil derartiger "harter" Polymer-Dispersionen, die nur unter Zusatz erhöhter Mengen an Filmbildungsmitteln verarbeitbar sind, ist die ungünstige Anfangsblockfestigkeit zu nennen, die auch bei Alkyldharz-haltigen Beschichtungen auftritt. Unter Anfangsblockfestigkeit versteht man die Neigung zum Blocken der frisch aufgetragenen, nur kurz getrockneten Beschichtungen. Diese Blockneigung macht z.B. ein rasches Stapeln von beschichteten Substraten praktisch unmöglich. Sie wird durch die hohen, noch im Bindemittelfilm enthaltenen Mengen an Filmbildungsmittel, die von den üblichen Polymeren bei Raumtemperatur nur langsam abgegeben werden, verursacht. Bei einer bei Raumtemperatur durchgeführten Trocknung wird die Endblockfestigkeit häufig erst nach mehreren Tagen erreicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun als Aufgabe ein Herstellungsverfahren für eine Polymer-Dispersion zugrunde, die bei Raumtemperatur mit höchstens geringen Mengen an Filmbildungsmitteln verfilmt und deren Filme hohe Dehnungswerte und gute Blockfestigkeit haben.

Es wurde nun gefunden, daß man wäßrige Polymer-Dispersionen, die eine niedere Filmbildetemperatur aufweisen und Filme mit hoher Blockfestigkeit bilden, durch mehrstufige Emulsionspolymerisation von überwiegenden Mengen monoolefinisch ungesättigten Monomeren A, deren Homopolymerisate eine Glastemperatur von 0 bis -72°C haben mit monoolefinisch ungesättigten Monomeren B, deren Homopolymerisate eine Glastemperatur von 80 bis 140°C haben, 0 bis 6 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren, monoolefinisch ungesättigte Monomere C, die Carboxyl- und/oder Carbonamidgruppen aufweisen und 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren an vernetzend wirkenden olefinisch ungesättigten Monomeren D herstellen kann, indem man zunächst

- a) 1 bis 10 Gew.% eines Monomeren-Gemisches (I) aus
75 bis 98 Gew.-Teilen Monomeren A,
2 bis 25 Gew.-Teilen Monomeren B,
0,5 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren C und
0 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren D

als Vorlage in Gegenwart von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren (der Monomergemische I und II) anionischem Emulgator und von 0 bis 1 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren, nicht-ionischem Emulgator, sowie eines wasserlöslichen radikalbildenden Polymerisationsinitiators in 0,5 bis 4 %iger wäßriger Emulsion polymerisiert, sodann

- b) den Rest des Monomerengemisches (I) nach Maßgabe des Fortschreitens der Emulsionspolymerisation zuführt und schließlich nach Beendigung des Zulaufs des Monomerengemisches (I)
- 5 c) unter Weiterführung der Emulsionspolymerisation nach Maßgabe des Verbrauchs ein Monomerengemisch (II) zuführt, das aus
- 75 bis 98 Gew.-Teilen Monomeren B,
2 bis 25 Gew.-Teilen Monomeren A,
10 0 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren C,
0 bis 10 Gew.-Teilen Monomeren D und/oder
0 bis 15 Gew.-Teilen monoolefinisch ungesättigten Ureidoverbindungen oder tert.-Aminoverbindungen
- 15 besteht, wobei der Anteil des Monomerengemisches (I) 40 bis 65 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der beiden Monomerengemische beträgt, als Monomere D monoolefinsich ungesättigte Carbonylverbindungen einsetzt, die Monomerengemische (I) und (II) dem Polymerisationsgefäß als solche oder als wäßrige Emulsion zugeführt werden, derart, daß die entstehende wäßrige
- 20 Polymerdispersion einen Polymergehalt von 40 bis 60 Gew.%, bezogen auf die Polymer-Dispersion, und einen Gehalt an anionischem Emulgator von 0,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Polymere, hat, und der fertigen Polymerdispersion, wenn das Polymere Monomere D einpolymerisiert enthält, Hydrazide aliphatischer Dicarbonsäuren in einer Menge von 0,5 bis 1 Mol je Mol
- 25 Carbonyl-Monomeres zusetzt.

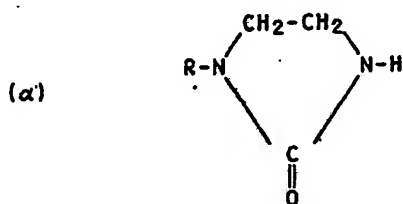
- Als Monomere A kommen monoolefinisch ungesättigte Carbonsäureester wie Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat und -methacrylat, sowie ferner Ethylen in Frage. Geeignete
- 30 Monomere B sind z.B. Styrol und Methylmethacrylat sowie Acrylnitril und Butylmethacrylat. Als Monomere C kommen vor allem 3- bis 5 C-Atome enthaltende Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide in Betracht. Die Menge an Monomeren C liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 4 %, bezogen auf das gesamte Polymerisat. Von besonderem Interesse sind Acryl-
- 35 säure und Methacrylsäure und deren Amide sowie ferner Crotonsäure, Itakonsäure und Maleinsäure und/oder deren Amide.

- Geeignete monoolefinisch ungesättigte Carbonylverbindungen D sind vor allem Acroleine, Methacrolein, Diacetonacrylamid und -methacrylamid, so-
- 40 wie Acetessigsäurevinylester. Genannt sei ferner Acrylamidomethylacetylaceton.

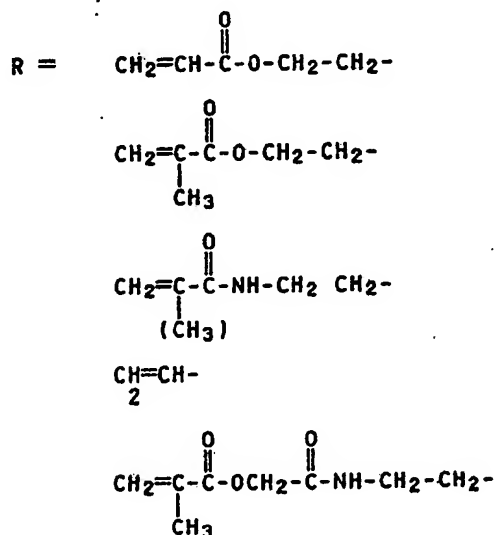
Die Menge an vernetzend wirkenden Monomeren D liegt vorzugsweise zwischen 1 und 4 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren. Bei ihrem Einsatz findet eine Vernetzung nicht während der Polymerisation sondern erst bei der Anwendung, d.h. bei Filmbildung oder danach statt.

5

Als weitere Monomere kommen monoolefinisch ungesättigte Ureidoverbindungen, insbesondere monoolefinisch ungesättigte Derivate des Ethylenharnstoffs der allgemeinen Formel (α)



10 in Frage, in der R für monoolefinisch ungesättigte aliphatische Reste mit 2 bis 10 C-Atomen steht, wie



Beispiele für derartige Derivate des Ethylenharnstoffs sind N-Vinyl-N,N'-ethylenharnstoff, N-Vinyloxyethyl-N,N'-ethylenharnstoff, N-(β-Acrylamidoethyl)-N,N'-ethylenharnstoff sowie besonders N-(β-Acryloxyethyl)-N,N'-ethylenharnstoff und N-[β(α-Acryloxyacetamido)-ethyl]-N,N'-ethylenharnstoff.

Als monoolefinisch ungesättigte Monomere mit einer tertiären Aminogruppe, d.h. also monoolefinisch ungesättigte tert.-Amino-Verbindungen kommen z.B. ω-N,N'-Dialkylamino-alkylacrylate und/oder -methacrylate in Frage, die in der esterartig gebundenen Alkylgruppe meist 2 bis 4 C-Atome und in den allein an die Amino-Stickstoffatome gebundenen Alkylgruppen 1 bis 4 C-Atome enthalten, wie besonders N,N-Diethylaminoethylacrylat und -meth-

acrylat, ω -N,N'-Dimethylamino-propylacrylat und -methacrylat sowie N,N'-Di-n-butylaminoethylacrylat.

Für das neue Verfahren können die üblichen anionischen Emulgatoren eingesetzt werden, deren Menge vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Polymere, beträgt. Als solche sind besonders Schwefelsäureester von Fettalkoholen, wie Laurylsulfat, Sulfierungsprodukte von oxalkylierten, insbesondere oxethylierten, meist 8 bis 12 C-Atome im Alkylrest enthaltenden Alkylphenolen; wie besonders p-n-Nonyl- und p-n-Dodecylphenol sowie p-Isooctylphenol, wasserlösliche Alkalisalze von Fettsäuren, wie Natriumstearat und Natriumoleat und sulfonierte und alkylierte Diphenyl-ether geeignet.

Als nicht-ionische Emulgatoren können bei dem neuen Verfahren z.B. oxalkylierte, vorzugsweise oxethylierte Fettalkohole, Fettamine, Fettsäureamide und/oder meist 8 bis 12 C-Atome in den Alkylgruppen enthaltende Monoalkylphenole, die 5 bis 30, insbesondere 10 bis 25 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül enthalten, z.B. oxethylierter Laurylalkohol, oxethylierter Oleylalkohol, oxethylierter Spermlalkohol und oxethylierter Stearylalkohol, oxethyliertes Stearinsäureamid, oxethyliertes Oleylamid, oxethylierte Ölsäure, oxethyliertes p-n-Nonylphenol, oxethylierter p-Isooctylphenol und oxethyliertes p-n-Dodecylphenol, eingesetzt werden.

Soweit ein nicht-ionischer Emulgator eingesetzt wird, kann dieser schon in der Vorlage und/oder bei der Weiterführung der Emulsionspolymerisation zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt zugesetzt werden.

Bei dem neuen Verfahren können die üblichen radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren in den üblichen Mengen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind die Alkali- und Ammoniumsalze von Peroxysäuren, wie Kalium-, Natrium- und Ammoniumpersulfat.

Sehr gut geeignet sind auch die üblichen Redox-Katalysatoren z.B. Kombinationen aus Ammoniumpersulfat und Ammoniumhydrogensulfat oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure sowie tert.-Butylhydroperoxid und Natriumformaldehydsulfoxylat.

Die Menge an derartigen Initiatoren liegt bei 0,1 bis 2, vorzugsweise bei 0,2 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Monomeren in der Vorlage. Bei der Weiterführung der Polymerisation wird dem Polymerisationsgemisch im allgemeinen weiterer Initiator derart zugegeben, daß dessen Menge insgesamt von 0,05 bis 2, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren beträgt.

Den nach dem neuen Verfahren hergestellten Polymer-Dispersionen werden, wenn die Polymeren Monomere D einpolymerisiert enthalten, Hydrazide aliphatischer Dicarbonsäuren in einer Menge von 0,3 bis 1, vorzugsweise von 0,4 bis 0,8 Mol je Mol in das Polymere einpolymerisierten Carbonylmonomeren zugesetzt. Die geeigneten aliphatischen Dihydrazide leiten sich insbesondere von 2 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren ab. Beispiele hierfür sind Oxalsäuredihydrasid, Malonsäuredihydrasid, Bernsteinsäuredihydrasid, Glutarsäuredihydrasid, Adipinsäuredihydrasid, Sebacinsäuredihydrasid, Maleinsäuredihydrasid, Fumarsäuredihydrasid und/oder Itaconsäuredihydrasid; vorgezogen werden Glutarsäuredihydrasid und Adipinsäuredihydrasid.

Nach dem neuen Verfahren erhält man Polymer-Dispersionen, deren Filmbildetemperatur ohne Zusatz von Filmbildehilfsmitteln, meist im Bereich von +5 bis 40, insbesondere von 10 bis 30°C liegt. Trotzdem ergeben sie Filme, die praktisch unmittelbar nach dem Trocknen blockfest sind, so daß mit Hilfe dieser Bindemittel beschichtete Gegenstände nach ihrer Beschichtung verhältnismäßig rasch gestapelt werden können. Dies ist überraschend, zumal nach den Angaben in der US-PS 4 141 935 (Spalte 5, Zeile 5 bis 7 und Beispiel 1) Kern und Hülle eines durch zweistufige Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisats ihre Eigenschaften auch nach der Verarbeitung beibehalten sollen: Durch eine hohe Glastemperatur der äußeren Schale der Latexteilchen sollte daher eine hohe Filmbildetemperatur erwartet werden, zumal nach der Arbeit von Distler und Kanig, Colloid and Polym. Sci., 256 (1978), Seiten 1052 bis 1060 schon Latexteilchen mit einheitlicher Polymerisatzusammensetzung nach ihrer Verfilmung als Individuen im Film wiedergefunden werden können. Dies wäre umso mehr zu erwarten, wenn die Latexteilchen Schalen aufwiesen, die härter sind als ihr Kern. Zwangsläufig müßte daher die wesentlich höhere Glastemperatur der äußeren Hülle der Polymer-Teilchen für die Filmbildetemperatur entscheidend sein.

Es ist zwar aus der DE-AS 21 63 461 bekannt, durch Emulsionspolymerisation ein teilchenförmiges Material herzustellen, das aus einem kautschukartigen Kern aus vernetztem Acrylpolymeren und einer glasartigen äußeren Hülle aus polymerisiertem Methylmethacrylat sowie einer Übergangsschicht zwischen Kern und Hülle besteht, wobei die Glastemperatur des Kerns wesentlich unterhalb der der äußeren Hülle liegt, doch werden die dabei erhaltenen Dispersionen nicht als solche eingesetzt, sondern die Polymerisate nach der Koagulation der Dispersion zur Herstellung von Formkörpern verwendet, und dieser Schrift können keine Hinweise auf Filmbildetemperatur oder Blockneigung von daraus hergestellten Filmen entnommen werden.

Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Polymer-Dispersionen eignen sich mit besonderem Vorteil als Bindemittel für Anstrichmittel und insbesondere Lasuren, wobei zusätzlich die üblichen Pigmente, Farbstoffe, Fungizide, Entbläuungsmittel und Insektizide in den üblichen Mengen mit-

5 verwendet werden können. Die mit den neuen Polymer-Dispersionen hergestellten Lasuren, ermöglichen ein rasches Beschichten von Holz, beispielsweise von Fensterrahmen, die praktisch unmittelbar nach dem Trocknen abgelagert werden können, ohne daß dann die Gefahr des Blockens besteht, soweit nur die Beschichtungen auf Raumtemperatur abgekühlt sind.

10

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Die darin angegebenen Volumenteile verhalten sich zu den Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

15 Beispiel 1

In einem Polymerisationsgefäß werden 200 Teile Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Man löst dann 5 Teile Natriumlaurylsulfat und gibt 25 Teile einer 20-Zigen wäßrigen Lösung eines mit 14 Mol Ethylenoxid ethoxylierten

20 Nonylphenols zu. Man fügt dann 5 Teile von Zulauf (I) und 10 Teile von Zulauf (III) zu. Nach dem Anspringen der Reaktion wird 10 Minuten bei 80°C polymerisiert und dann mit Zulauf (I) und Zulauf (III) begonnen.

Zulauf (I), der innerhalb einer Stunde zugefahren wird, ist eine Emulsion

25 aus 248 Teilen n-Butylacrylat, 27 Teilen Methylmethacrylat, 3,75 Teilen Acrylsäure, 12,5 Teilen einer 20-Zigen wäßrigen Lösung des ethoxylierten Nonylphenols, 2,5 Teilen einer 50-Zigen wäßrigen Lösung von Acrylamid und 155 Teilen Wasser.

30 Nach Beendigung von Zulauf (I) wird Zulauf (II) innerhalb einer Stunde in das Polymerisationsgemisch zugefahren. Zulauf (II) setzt sich aus 202 Teilen Methylmethacrylat, 23 Teilen n-Butylacrylat, 3,75 Teilen Acrylsäure, 12,5 Teilen der wäßrigen Lösung des ethoxylierten Nonylphenols, 2,5 Teilen der 50-Zigen Acrylamid-Lösung und 155 Teilen Wasser zu-

35 sammen.

Zulauf (III) wird beginnend zusammen mit Zulauf (I) innerhalb von 2 1/4 Stunden in das Polymerisationsgefäß gegeben. Er besteht aus einer Lösung von 2,5 Teilen Natriumpersulfat in 100 Teilen Wasser.

40

Nach Beendigung des Zulaufes der Monomeren und des Initiators wird das Polymerisationsgemisch eine weitere Stunde auf 80°C gehalten, dann abgekühlt und mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung der pH-Wert auf 8

bis 9 gestellt. Man erhält eine 45-zige wäßrige Polymer-Dispersion, deren minimale Filmbildetemperatur (MFT) 14°C beträgt.

Zur Prüfung der Blockfestigkeit von Filmen aus der erfindungsgemäß hergestellten Dispersion wurden PVC-Folien mit der Dispersion in einer Naßschichtdicke von 250 µm beschichtet und nach dem Trocknen der Beschichtungen zwei beschichtete Folienstücke mit ihrer beschichteten Seite aufeinander gelegt und 24 Stunden bei 60°C mit 1,5 kp/cm² belastet. Die Folienstücke ließen sich danach ohne merklichen Kraftaufwand und ohne jede Oberflächenbeschädigung voneinander trennen (Note 0).

Zur Prüfung der Blockfestigkeit wurde zudem eine farbige Lasur folgender Zusammensetzung geprüft:

15	Propylenglykol	58 Teile
	Butylglykol	20 Teile
	feinteilige Kieselsäure	20 Teile
	handelsübliche Fungizid- Bläueschutz-Insektizid-Kombination	30 Teile
20	transparentes Eisenoxid	70 Teile
	Polymer-Dispersion	800 Teile
	Entschäumer	2 Teile

Mit der Lasur wurden Holzkörper 3-schichtig beschichtet, wobei das Auftragsgewicht insgesamt 200 g/m² betrug. Nach dem Trocknen wurden jeweils 2 Holzkörper mit ihrer beschichteten Oberfläche 24 Stunden bei 60°C mit einem Druck von 125 g/cm² aufeinander gepreßt. Es trat kein Blocken ein.

Vergleichsbeispiel

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch bei sonst gleichen Bedingungen in Zulauf (I) 137,5 Teile Methylmethacrylat und 137,5 Teile n-Butylacrylat sowie in Zulauf (II) 112,5 Teile Methylmethacrylat und 112,5 Teile n-Butylacrylat. Man erhält dann unter sonst gleichen Bedingungen eine Polymer-Dispersion deren MFT 14°C beträgt. Die Blockfestigkeit von Filmen und Lasuren, die, wie oben angegeben geprüft wurden, zeigten die Note 5, d.h. die Beschichtungen waren jeweils untereinander fest verklebt.

40 Beispiel 2

Man arbeitet, wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch dem Zulauf (I) 261,3 Teile n-Butylacrylat und 13,7 Teile Methylmethacrylat, sowie in

Zulauf (II) 213,8 Teile Methylmethacrylat und 11,2 Teile n-Butylacrylat ein. Bei sonst gleichen Bedingungen erhält man eine Polymer-Dispersion, deren MFT 20°C beträgt, und die gleich blockfest ist wie die Dispersion von Beispiel 1.

5

Beispiel 3

Man arbeitet, wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch in Zulauf (I) 192,5 Teile n-Butylacrylat und 82,5 Teile Methylmethacrylat, sowie in
10 Zulauf (II) 157,5 Teile Methylmethacrylat und 67,5 Teile n-Butylacrylat ein. Man erhält dann unter sonst gleichen Bedingungen eine Polymer-Dispersion, der MFT 14°C, deren Filme und Lasuren nur geringfügig weniger blockfest sind, als die der Dispersion von Beispiel 1.

15 Beispiel 4

Man arbeitet im wesentlichen wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch als Vorlage ein Gemisch aus 187 Teilen Wasser, 0,5 Teilen Natriumlaurylsulfat, 25 Teilen einer 20-%igen wäßrigen Lösung des ethoxylierten Nonyl-
20 phenols, 5 Teile von Zulauf (I) und 10 Teile von Zulauf (III) ein.

Zulauf (I) besteht aus 50 Teilen Styrol, 200 Teilen n-Butylacrylat, 3,75 Teilen Acrylsäure, 2,5 Teilen einer 50-%igen wäßrigen Lösung von Acrylamid, 2,25 Teilen Natriumlaurylsulfat und 12,5 Teilen einer 20 %igen
25 wäßrigen Lösung des ethoxylierten Nonylphenols und 100 Teilen Wasser.

Zulauf (II) enthält 50 Teile n-Butylacrylat und 200 Teile Styrol sowie die gleichen weiteren Komponenten in den gleichen Mengen wie für Zulauf (I) angegeben.

30

Man erhält eine Polymerdispersion der MFT 0°C, deren Filme und Lasuren gleich blockfest sind wie die der Polymer-Dispersion von Beispiel 1.

Beispiel 5

35

Man legt ein Gemisch aus 182 Teilen Wasser, 5 Teilen Natriumlaurylsulfat und 25 Teilen einer 20 %igen wäßrigen Lösung von mit 14 Mol. Ethylenoxid ethoxyliertem Nonylphenol, 5 Teile von Zulauf (I) und 10 Teile von Zulauf (III) vor und erwärmt unter Rühren auf 80°C. Nach dem Anpolymerisieren fährt man den restlichen Zulauf (I) innerhalb von 1 Stunde zu dem Polymerisationsgemisch. Er besteht aus 270 Teilen n-Butylacrylat, 30 Teilen Methylmethacrylat, 7,5 Teilen Acrylsäure, 2,5 Teilen einer 50-%igen wäßrigen Acrylamidlösung, 12,5 Teilen einer 20-%igen wäßrigen Lösung des ethoxylierten Nonylphenols und 105 Teilen Wasser.

40

Nach Beendigung von Zulauf (I) werden 8 Vol.-Teile konz. wäßrige Ammoniaklösung zugegeben (bis pH 7-8) und danach mit der Zugabe von Zulauf (II) begonnen. Zulauf (II) besteht aus 180 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen n-Butylacrylat, 25 Teilen N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylat, 5 12,5 Teilen einer 20 Zigen wäßrigen Lösung des ethoxylierten Nonylphe- nols, 2,5 Teilen einer 50-Zigen wäßrigen Acrylamidlösung und 100 Teilen Wasser.

Zulauf (III), bestehend aus einer Lösung von 2,5 Teilen Natriumpersulfat 10 in 100 Teilen Wasser, wird innerhalb von 2 1/4 Stunden, beginnend mit dem Zulaufenlassen von Zulauf (I), mit gleichbleibender Geschwindigkeit in das Polymerisationsgefäß gegeben.

Man erhält eine 50-Zige wäßrige Polymer-Dispersion, deren MFT 12°C be- 15 trägt. Daraus hergestellte Filme und Lasuren zeigen praktisch das gleich gute Blockverhalten wie die Dispersion von Beispiel 1.

Beispiel 6

20 Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch in Zulauf (I) und Zulauf (II) jeweils zusätzlich 7,5 Teile Diacetonacrylamid. Nach dem Abkühlen der erhaltenen Polymer-Dispersion und dem Zugabe des wäßrigen Ammoniak, gibt man zusätzlich noch 10 Teile Adipinsäuredihydrazid zu.

25 Man erhält dann eine Polymer-Dispersion der MFT 17°C. Sie ergibt als sol- che und in Form ihrer Lasuren Filme, deren Blockfestigkeit praktisch der Blockfestigkeit von Filmen bzw. Lasuren der Dispersion von Beispiel 1 entspricht.

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.